Sonderabdruck
aus der
„Kolloid-Zeitschrift"
Heft 2, Band XVIII

Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion

Von

M. v. Smoluchowski, Krakau

DRESDEN und LEIPZIG 1916
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

SONDER-ABDRUCK
aus der
Kolloid-Zeitschrift
XVIII. Band 1916, Heft 2



Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion.

Von M. v. Smoluchowski (Krakau). (Eingegangen am 14. Februar 1916.)

I.

Einer Anregung der geehrten Schriftleitung folgend möchte ich im Folgenden eine zusammenfassende Uebersicht über einen neuen und noch manchen Erfolg versprechenden Zweig der Kolloidforschung geben, welchen man vielleicht kurz als Kolloidstatistik bezeichnen könnte. Die Entwicklung derselben ging von gewissen theoretischen Untersuchungen[1]) aus, welche ich im Jahre 1903 und 1907 betreffs der Wahrscheinlichkeit des Auftretens automatischer Dichte- und Konzentrations-Schwankungen in Gasen und Lösungen angestellt hatte, und welche auch hier kurz berührt werden müssen.

Ohne alle Rechnung ist verständlich, daß die Gasmoleküle bzw. Kolloidteilchen in einem gegebenen Volum sich nicht genau gleichförmig anordnen werden, denn dies wäre gleichbedeutend mit der Regelmäßigkeit der Anordnung, welche für den kristallinischen Zustand charakteristisch ist. Also wird die Zahl n der augenblicklich in gleichgroßen Volumteilen V vorhandenen Teilchen bald größer, bald kleiner sein als der Durchschnittswert ν, welcher bei gleichmäßiger Verteilung derselben resultieren müßte, so daß der Betrag der Verdichtung $\delta = \frac{n - \nu}{\nu}$ in verschiedenen Teilen unregelmäßige positive und negative Werte annimmt. Als Maß der Ungleichförmigkeit führt man am besten[2]) den Betrag des sogenannten mittleren Schwankungsquadrates $\overline{\delta^2}$ ein, d. i. den Durchschnittswert der Verdichtungsquadrate.

Hierfür ergaben nun jene molekular theoretischen Berechnungen die einfache Formel

$$\overline{\delta^2} = \frac{HT}{N}\,\frac{\beta}{V} \qquad (1)$$

in welcher H die allgemeine Gaskonstante, N die Loschmidt-Avogadro'sche Zahl, T die absolute Temperatur und β die osmotische Kompressibilität: $\beta = -\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ bedeutet.

Für den Fall, wenn die Teilchen keinerlei Anziehungs- oder Abstoßungskräfte aufeinander ausüben, wenn also für den osmotischen Druck das Boyle'sche Gesetz gilt, reduziert sich dieselbe auf:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu} \qquad (2)$$

Dann ist also das mittlere Verdichtungsquadrat gleich dem reziproken Werte der durchschnittlich auf das beobachtete Volum entfallenden Teilchenzahl. Wird der betreffende Kompressibilitäts-Koeffizient mit β_0 bezeichnet, so kann (1) auch in der übersichtlichen Form dargestellt werden:

$$\beta = \beta_0\, \nu\, \overline{\delta^2} \qquad (3)$$

Der Sinn dieser Beziehung ist übrigens auch ohne Rechnung verständlich, denn eine Vergrößerung des Verdichtungsquadrates (Neigung zur „Schwarmbildung") weist offenbar auf innere Anziehungskräfte hin, welche gleichzeitig eine Vermehrung der Kompressibilität bewirken müssen, während eine auf der Existenz abstoßender Kräfte beruhende übergroße Gleichförmigkeit mit einer Verminderung der Kompressibilität parallel geht.

Jene Inhomogenitäten der Dichte bzw. Konzentration, welche unter Umständen (im krit. Lösungspunkt, in grob kolloiden Lösungen) sich außergewöhnlich steigern, geben sich bekanntlich optisch als Opaleszenz (Tyndall'sches Phänomen) zu erkennen, und auf diesem für weitere Forschung noch sehr aussichtsreichen Gebiete hat jene Theorie bereits mancherlei experimentelle Bestätigungen und auch theoretische Ergänzungen erfahren[3]). Ohne hierauf

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, 626; Ann. d. Phys. **25**, 205 (1908). Zum Teile ist diese Theorie in ausführlicherer Form von R. Lorenz und W. Eitel wiedergegeben worden: Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 293, 434 (1914).

[2]) Man kann statt dessen auch den durchschnittlichen Betrag der Absolutwerte $[\delta]$ einführen, wie dies in Svedberg's Arbeiten geschah, doch sind die betreffenden Rechnungen etwas umständlicher. Für die Resultate ist das ohne Einfluß.

[3]) Literatur: M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **13**, 1069 (1912); außerdem insbesondere L.

an dieser Stelle näher einzugehen, wollen wir die direkten Anwendungen jener Ueberlegungen auf statistische Zählungen von Kolloidteilchen besprechen, welche gemäß dem eben Gesagten die Erkenntnis der Gesetze des osmotischen Druckes und der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte ermöglichen.

Offenbar sind zwei Methoden zur Bestimmung des Schwankungsquadrates $\overline{\delta^2}$ denkbar: entweder wird eine mikroskopische Momentaufnahme einer planparallelen, eine große Anzahl Teilchen enthaltenden Schichte hergestellt, auf welcher sodann die Teilchenzahlen n für gleich große nebeneinander liegende Flächenelemente ermittelt werden, oder aber es werden die Zahlen n für ein und dasselbe Volumelement zu wiederholten Malen bestimmt, wobei photographische oder (bei kleiner Teilchenzahl) subjektive Beobachtung anwendbar ist.

Die ganze Zahlenreihe, welche 518 Beobachtungen umfaßt, gibt als Resultat das arithmetische Mittel: $\nu = 1{,}55$, das Schwankungsquadrat (welches sich am einfachsten nach der Formel: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{k\nu^2} \sum_0^k n^2 - 1$ berechnen läßt): $\overline{\delta^2} = 0{,}636$. Aus der Formel (2) würde der Wert $\overline{\delta^2} = 0{,}647$ folgen, welcher treffliche Uebereinstimmung die Gültigkeit des Boyle'schen Gesetzes beweist. Daß letzteres für stark verdünnte Lösungen anwendbar sein muß, war von vornherein klar, daher kann man Svedberg's Messungen, welche die Gültigkeit von (2) für große Verdünnung erwiesen, sowie analoge Resultate von B. Iljin als eine Verifikation der Grundlagen der Molekulartheorie betrachten.

Hervorragendes Interesse bietet aber nun die Frage nach den bei größerer Konzentration auftretenden Abweichungen, welche die Gesetze der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte erkennen lassen und so über ein Hauptproblem der Kolloidforschung Aufschluß geben müssen. Diesbezüglich gaben die an einer großen Zahl verschiedener kolloider Lösungen angestellten Messungen Svedberg's und seiner Mitarbeiter das auffallende Resultat, daß beträchtliche Abweichungen von der Boyle'schen Kompressibilität — und zwar im Sinne einer Verminderung derselben — bereits bei Volum-Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-5}—10^{-6} auftreten. Es scheint jedoch, daß diese Ergebnisse im wesentlichen auf eine der subjektiven Beobachtungsmethode anhaftende Fehlerquelle zurückzuführen sind.

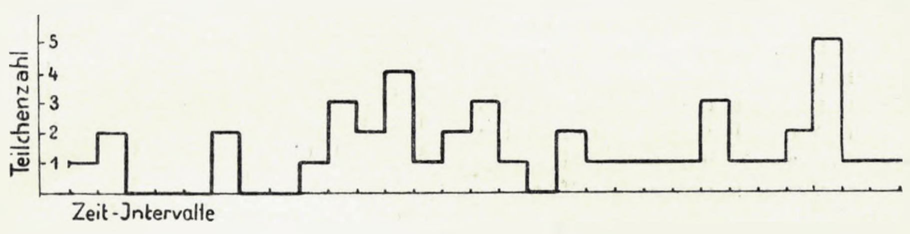


Fig. 1

The Svedberg[4]) hat das Verdienst, diese systematischen Zählungen zum ersten Mal als Forschungsmethode praktisch angewendet zu haben. Er bediente sich des subjektiven Verfahrens, indem er mittelst sehr verengter Okularblende einen kleinen Teil der im Spaltultramikroskop zur Untersuchung kommenden Kolloid-Schichte beobachtete, welche mittelst rotierenden Sektors in äquidistanten Zeitpunkten (39 mal pro Minute) durchleuchtet wurde. Die Zahl der jedesmal gerade sichtbaren Teilchen wurde notiert, und so kamen lange Beobachtungsreihen zustande, von denen als charakteristisches Beispiel der Anfang einer auf eine sehr verdünnte Goldlösung bezüglichen angeführt sein möge, welche Svedberg explizite angibt:

1200020013241231021111311251110233133322
11122422122612

Die scheinbare Regellosigkeit derselben tritt noch anschaulicher in der graphischen Darstellung (Fig. 1) hervor.

Ein bedenklicher Zustand war es vor allem, daß bei einer Untersuchung, die A. Westgren[5]) nach einer anderen, im nächsten Abschnitte zu besprechenden Methode ausführte, das Boyle'sche Gesetz sich in jenem Konzentrationsgebiet ganz gut bestätigt fand. Sved-

Ornstein und F. Zernike; Amsterd. Proc. **17**, 793 (1914); F. Zernike, Diss. (Groningen 1914).

[4]) The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 547 (1910). Weitere Literatur-Zusammenstellung: The Svedberg, Jahrb. d. Radioakt. **10**, 467 (1913).

[5]) A. Westgren, Arkiv f. mat. Svensk. Akad. **9**, 5, 30 (1913). Verf. ist von der daselbst ausgesprochenen Vermutung, daß das Gleichverteilungsgesetz der Energie für Kolloide ungültig sei, später abgekommen und hat die weiterhin erwähnte Fehlerquelle erkannt.

berg suchte zwar mittelst gewisser schwer haltbarer Ueberlegungen beide Resultate zu vereinigen. Da aber unlängst R. Costantin[6]) nach beiden Methoden in vollkommen übereinstimmender Weise zu dem Resultate gekommen ist, daß (für eine Gummiguttlösung) das Boylesche Gesetz bis zu einer Volum-Konzentration von $\frac{1}{100}$ sehr angenähert gültig bleibt, und daß erst von da eine zunehmende Verminderung der Kompressibilität eintritt, kann man diese Frage wohl als entschieden ansehen.

Dabei sind Costantin's Zählungen insofern zuverlässiger, als letzterer ein zwischen Deckgläsern eingeschlossenes Präparat herstellte und zur Registrierung die objektive photographische Methode verwendete. Subjektive Beobachtung im Spaltultramikroskop scheint dadurch Anlaß zu systematischen Fehlern im Sinne einer Verminderung des δ^2 zu geben, daß in konzentrierten Lösungen das betrachtete Volum (wegen Zerstreuung des Lichtes) nicht scharf begrenzt ist, und daher das Erkennen eines Teilchens in den Randschichten von dem Grade des Helligkeitskontrastes abhängt. J. Perrin schließt aus einer Diskussion der Costantinschen Messungen, daß die Verminderung der Kompressibilität durch das Eigenvolumen der Teilchen nicht hinreichend erklärt wird und daß sie der Existenz abstoßender Fernkräfte von elektrischer Natur zuzuschreiben ist, deren Wirkungssphäre mit dem Teilchenradius (0,33 μ) vergleichbar ist. Von einer Weiterführung derartiger Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen kann man sich noch große Erfolge versprechen.

II.

Wie schon erwähnt wurde, können Aufschlüsse über die obigen Fragen auch mittelst einer zweiten kolloidstatistischen Methode erhalten werden, welche auf der von A. Einstein und mir theoretisch vorausgesehenen und von J. Perrin eingehend experimentell untersuchten Tatsache[7]) beruht, daß sedimentierte kolloide Lösungen sich infolge der Schwerkraft in ähnlicher Weise mit variabler Dichte verteilen wie eine Gasatmosphäre. In verdünnten Lösungen, wo das Boyle'sche Gesetz Anwendung findet, gilt also die gewöhnliche barometrische Exponentialformel:

$$n = n_0 \, e^{-\alpha z} \tag{4}$$

wo der Koeffizient α mit dem scheinbaren Gewicht der Teilchen und der Temperatur mittelst der Beziehung $\alpha = \frac{N}{HT} mg \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho^1}\right)$ zusammenhängt. Auf der experimentellen Bestimmung der Konstanten derselben beruht das von Perrin und seinen Mitarbeitern am meisten angewendete Verfahren zur Berechnung der Loschmidt-Avogadro'schen Zahl N, dessen Kenntnis durch die bekannten Schriften jenes Autors hinreichend popularisiert ist, so daß weitere Bemerkungen an dieser Stelle überflüssig erscheinen.

Während in den betreffenden Arbeiten die Verteilung der Teilchen mittelst subjektiver oder photographischer Abzählung in äquidistanten Horizontalschnitten bestimmt wurde, stellte Costantin in der oben erwähnten Arbeit photographische Aufnahmen einer dünnen vertikalen Lamelle her, welche ihm erlaubten, die Abzählung bis zu den stark konzentrierten Schichten fortzusetzen, in denen bereits erhebliche Abweichungen vom Exponentialgesetz auftreten. Auf eine einfache, von Perrin angegebene Art ließen sich aus denselben die vorher erwähnten Kompressibilitätswerte berechnen.

Wenn man nun diese Methode mit der vorher dargestellten vergleicht, so ist zu bemerken, daß die Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichts leichter mit einem Schlage die Genauigkeit der Zustandsgleichung über ein großes Gebiet kontrollieren läßt, daß aber ihre Anwendung notwendigerweise eine vollkommene Gleichheit der Kolloidteilchen voraussetzt, während dieselbe für die Methode der Konzentrations-Schwankungen ganz gleichgültig ist. Das ist ein für die Zuverlässigkeit der letzteren offenbar sehr günstiger Umstand.

III.

Gehen wir nun zu einem weiteren Zweig der Kolloidstatistik über: zu Untersuchungen der zeitlichen Veränderlichkeit der im ersten Abschnitte besprochenen Konzentrationsunterschiede, oder kurz gesagt: der Schwankungsgeschwindigkeit. Von vornherein ist begreiflich, daß die Größe jener Inhomogenitäten und die Aenderungsgeschwindigkeit derselben Erscheinungen bilden, die von einander weit-

[6]) R. Costantin, Compt. rend. **158**, 1171, 1341 (1914); J. Perrin, Compt. rend. **158**, 1168 (1914).

[7]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371 (1906); M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756 (1906); J. Perrin, Compt. rend. **146**, 967 (1908), **147**, 475, 530, 594 (1908). Siehe auch J. Perrin, Die Brownsche Bewegung usw. (Dresden 1910); Die Atome (Dresden 1914).

gehend unabhängig sind und von verschiedenen Umständen bedingt werden.

Letztere wird ja offenbar durch die Brownsche Molekularbewegung verursacht und muß daher beispielsweise mit wachsender Viskosität des Lösungsmittels abnehmen, während die nur von der Kompressibilität abhängende mittlere Größe der Konzentrationsschwankungen δ^2 hiervon garnicht berührt wird. Dies hatte Svedberg auch wirklich bei vergleichenden Versuchen bemerkt, in welchen die Viskosität durch Zusatz von Zucker, Harnstoff u. dergl. erheblich vermehrt war.

Zu einer praktischen Untersuchung der ganzen Frage ist die Einführung eines Maßes der zeitlichen Veränderlichkeit erforderlich, und zwar wollen wir als solches das mittlere „Aenderungsquadrat" $\overline{\Delta^2}$ annehmen. Wir bilden uns also im obigen Falle die Quadrate der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Teilchenzahlen: 1 4 0 0 4 4 0 1 4 1 4 9 1 1 4 1 4 1 0 usw. und ermitteln den Durchschnittswert derselben, was für die ganze Svedberg'sche Reihe $\overline{\Delta^2} = 2{,}26$ ergibt. Für diese Größe habe ich nun unlängst mittelst recht verwickelter Rechnungen[8]), auf deren Einzelheiten einzugehen wohl nicht nötig ist, die theoretische Beziehung:

$$\overline{\Delta^2} = 2\,\nu\,P \qquad (5)$$

abgeleitet, wo P eine Größe ist, welche mit dem Diffusionskoeffizienten D der Kolloidsubstanz, der Länge des zwischen aufeinander folgenden Beobachtungen verfließenden Zeitintervalls τ und der Gestalt und Größe des betrachteten Volums zusammenhängt und sich physikalisch versinnlichen läßt als derjenige Bruchteil einer anfänglich das betrachtete Volum erfüllenden Kolloidsubstanz, welcher in der Zeit τ in das äußere Medium hinüber diffundieren würde, falls letzteres anfänglich aus reinem Lösungsmittel bestanden hätte.

Hat das optisch abgegrenzte Volum — wie in Svedberg's Versuchen — die Gestalt einer planparallelen Schichte von der relativ geringen Dichte h, so läßt sich P für Zeiten τ, welche nicht allzu kurz sind, mittelst der Näherungsformel berechnen:

$$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\beta - \frac{1}{2!}\frac{\beta^3}{3} + \frac{1}{3!}\frac{\beta^5}{5} - \frac{1}{4!}\frac{\beta^7}{7} + \ldots\right) \qquad (6)$$

Hätte es dagegen die Form eines Zylinders vom Radius a, dessen Mantelflächen von den Teilchen passiert werden, während die Grundflächen undurchdringlich sind, so gilt näherungsweise (für kleine α):

$$P = 1 - \alpha + \alpha^2 - \frac{5}{6}\alpha^3 + \frac{7}{12}\alpha^4 \qquad (7)$$

Dabei sind β und α Abkürzungen für:

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}; \quad \alpha = \frac{a^2}{4Dt}.$$

Im Falle großer α hat man dagegen:

$$P = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}}\left(1 - \frac{1}{16\alpha} - \ldots\right)$$

Wird sowohl der Durchtritt der Teilchen durch die Grundflächen wie die Mantelfläche des Zylinders berücksichtigt, so ist für die Ausdrücke $1 - P$ das Produkt der Reihen (6) und (7) zu nehmen. Für andere Fälle ließen sich analoge Formeln ableiten.

Um nun eine Vergleichung mit Svedberg's Messungen anzustellen, berechnen wir den Diffusionskoeffizienten D (unter Voraussetzung kugelförmiger Teilchen vom Radius R und eines Zähigkeitskoeffizienten μ) nach der Einstein-schen Formel:

$$D = \frac{HT}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu R}. \qquad (8)$$

Setzt man hierin die von Svedberg angegebenen Dimensionen der Goldteilchen ein, so ergibt sich $D = 1{,}04 \cdot 10^{-7}$ und hiermit berechnet sich mit Hülfe von (5) und (6) der theoretische Wert des Aenderungsquadrates $\overline{\Delta^2} = 2{,}60$. Die Uebereinstimmung mit dem beobachteten Wert 2,25 ist in Anbetracht der nur beiläufigen Kenntnis der zur Rechnung verwendeten Größen wohl ganz befriedigend; übrigens mag der Unterschied auch davon herrühren, daß, wie Svedberg bemerkte, die Brown'sche Bewegung in jenen mittelst Keimflüssigkeit hergestellten Solen etwas verlangsamt ist, was wahrscheinlich von unregelmäßiger Gestalt der Goldteilchen herrührt.

Die Svedberg'sche Zahlenreihe läßt sich übrigens auch noch weiter ausnützen, indem man die Differenzen einer jeden Zahl mit der zweitnächsten, drittnächsten usw. bildet und so die Werte des Veränderlichkeitsquadrates für die doppelte, dreifache usw. Intervallzeit bestimmt:

t	=	1τ	2τ	3τ	4τ	5τ	6τ
$\overline{\Delta^2}$	=	2,26	2,62	2,59	2,80	2,95	3,00

Die theoretisch vorauszusehende Abhängigkeit von der Intervalldauer wird also bestätigt,

[8]) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **123**, 2381 (1914); Physik. Zeitschr. **16**, 321 (1915).

indem sich diese Zahlen dem gemäß (6) für sehr lange Zeit gültigen Grenzwert:

$$\lim \Delta^2 = 2\nu = 3{,}10$$

nähern.

Weiteres Zahlenmaterial, welches sich analog wie jene Svedberg'sche Reihe zur Kontrolle unserer Theorie verwenden ließe, liegt bisher nicht vor. Nur teilte mir A. Westgren unlängst mit, daß er eine experimentelle Verifikation mit günstigem Erfolge ausgeführt habe.

Die praktische Anwendbarkeit derartiger Untersuchungen liegt wohl hauptsächlich darin, daß sie erlauben, umgekehrt aus dem beobachteten Δ^2 den Koeffizienten β und aus demselben den Wert des D zu berechnen. Eine derartige, durch Registrierung der momentan sichtbaren Teilchen erhaltene Zahlenreihe bildet also ein präzises und ganz überraschend einfaches Mittel, einerseits die osmotische Kompressibilität, andererseits den sowohl für Diffusion wie für Brown'sche Bewegung der Kolloidteilchen maßgebenden Koeffizienten zu bestimmen.

Letzterer läßt sich natürlich auch durch direkte Beobachtung der Brown'schen Bewegung ermitteln, mit welcher er durch die bekannte Gleichung zusammenhängt:

$$\Delta_x^2 = 2\,Dt \qquad (9)$$

doch dürfte obige Methode bequemer und genauer sein als die direkte Messung der Teilchenverschiebungen.

Direkte Messungen der Diffusion an grob dispersen Solen auszuführen ist sonst bisher nur A. Westgren gelungen, während Brillouin's Methode zwar ein interessantes Mittel zur qualitativen Demonstration bildet, aber in quantitativer Hinsicht leider nicht brauchbar ist [9]).

IV.

Vom theoretischen Standpunkt aus verdienen die in Rede stehenden Erscheinungen außerdem noch besondere Beachtung wegen der sehr interessanten Einblicke, die sie in den Mechanismus irreversibler Erscheinungen gewähren, und dies wollen wir mit Beziehung auf die Kolloidphysik noch etwas näher erläutern.

Schon aus dem Vorhergehenden ist klar, welch enger innerer Zusammenhang zwischen drei zusammengehörigen Phänomenen besteht: einerseits der Diffusion, andererseits der Brown-schen Molekularbewegung und der Konzentrationsveränderlichkeit. Letztere beiden Erscheinungen unterscheiden sich von einander eigentlich nur hinsichtlich des Standpunktes, indem bei der Brown'schen Bewegung die Ortsveränderungen eines individuellen Teilchens verfolgt werden, während im Obigen die in einem ruhenden Volumteile der Lösung vor sich gehenden Ein- und Austrittsereignisse der Teilchen ins Auge gefaßt wurden. Beide Erscheinungen bilden — jede in etwas anderem Sinne — eine mikroskopisch kinematographische Analyse des Vorganges, welcher sonst als Diffusion bekannt ist.

Nun scheint aber ein Widerspruch darin zu liegen, daß die Diffusion als Grundtypus eines irreversiblen Vorganges gilt, während obige Zahlenänderungen sich offenbar reversibel verhalten (oder vielmehr einen unregelmäßig oszillatorischen Charakter besitzen). Um diese Verhältnisse besser zu überblicken, habe ich (a. a. O.) eine detaillierte Statistik der in Svedberg's Zahlenreihe enthaltenen 517 Gruppen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen (n, m) entworfen und andererseits berechnete ich, wie häufig, der Wahrscheinlichkeitstheorie zufolge, unter den in jenen Versuchen gegebenen Umständen eine gewisse Teilchenzahl n von einer gewissen anderen Zahl m gefolgt, auftreten sollte.

Häufigkeit
der verschiedenen Zahlengruppen (n m).

m =	0	1	2	3	4	5	6	7	
n = 0	45	35	19	7	5	—	—	—	exp.
	35,3	39,7	22,3	8,3	2,4	0,5	0,1	—	ber.
1	40	55	40	17	10	1	—	1	exp.
	39,7	59,6	42,0	18,9	6,2	1,6	0,3	0,1	ber.
2	19	42	35	24	6	2	1	—	exp.
	22,3	42,0	36,3	19,5	7,5	2,2	0,5	—	ber.
3	6	23	22	13	5	—	—	—	exp.
	8,3	18,9	19,5	12,5	5,6	1,9	0,5	—	ber.
4	2	8	10	4	6	2	—	—	exp.
	2,4	6,2	7,5	5,6	2,9	1,1	0,3	—	ber.
5	—	1	2	2	—	—	—	—	exp.
	0,5	1,6	2,2	1,9	1,1	0,5	0,2	—	ber.

Die aus dieser Tabelle ersichtliche Uebereinstimmung des experimentellen und theoretischen Zahlenbildes ist als Kontrolle eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes gewiß ganz vortrefflich zu nennen.

---

[9]) A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 63 (1914); L. Brillouin, Ann. chim. phys. **27**, 412 (1912); daß die Berechnung Brillouin's mangelhaft ist und überdies durch gewisse unkontrollierbare Umstände illusorisch gemacht wird, habe ich näher ausgeführt in Wien. Ber. **124**, 263 (1915).

Das Charakteristische dieser Zahlengesetze liegt darin, daß eine dem Mittelwert nahe Teilchenzahl $n = 1$ oder $n = 2$ sich zu wiederholen, eventuell zu vermehren oder zu vermindern pflegt, daß dagegen auf eine Zahl $n = 4$ oder $n = 5$ im nächsten Zeitintervall fast ausnahmslos eine kleinere Zahl m folgt. Stimmt also die Anfangskonzentration ungefähr mit der normalen (entsprechend der umgebenden Flüssigkeit) überein, so treten positive oder negative Aenderungen gleich wahrscheinlich ein. Ist sie dagegen erheblich größer als die normale, so tritt anfangs fast sicher ein teilweiser Ausgleich derselben ein, was eben für die irreversible Diffusion bezeichnend ist. Trotzdem muß natürlich im Laufe langer Zeiträume jede Zahlengruppe (n m) ebenso häufig auftreten wie die umgekehrte Gruppe (m n), so daß die seinerzeit von Loschmidt geforderte prinzipielle Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge hier verwirklicht ist.

Es kommt offenbar alles auf die Zeitdauer an, welche durchschnittlich zwischen wiederholtem Auftreten einer und derselben Teilchenzahl zu verfließen pflegt. Auch hierfür läßt sich eine theoretische Formel[10]) entwickeln, deren Resultate, verglichen mit den experimentell gefundenen durchschnittlichen Wiederkehrzeiten, in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind (wobei die Intervalldauer $^1/_{39}$ Min. als Einheit angenommen ist).

Durchschnittliche Wiederkehrzeiten Θ.

$n =$	0	1	2	3	4
Θ exp.	4,48	3,09	3,98	7,13	16,0
Θ ber.	5,54	3,16	4,05	8,09	20,9

Es wiederholt sich also z. B. die Zahl 2 durchschnittlich nach je vier Intervallen. Die größte von Svedberg in jener Reihe beobachtete Zahl betrug 7 und sie erschien nur einmal. Tatsächlich berechnet man aus der für große n gültigen Näherungsformel

$$\Theta = \tau\, e^{\nu}\, \nu^{-n}\, n!, \qquad (10)$$

daß ihre Wiederkehrzeit 1105 Intervalle beträgt.

Wie rasch nun diese Größe wächst, wenn es sich um sehr abnormale Zustände handelt, ersehen wir, wenn wir sie beispielsweise für $n = 17$ berechnen. Es ergibt sich: $\Theta = 10^{13}\tau$, also ungefähr 500000 Jahre, falls die Messungen in dem von Svedberg gewählten Tempo fortgesetzt würden. Falls man also von einer solchen Konzentration als Anfangszustand ausgeht, wird man eine Rückkehr derselben nie erleben. Das erklärt uns wohl vollkommen, wieso eine und dieselbe Erscheinung uns einmal als reversible, der Brown'schen Bewegung analoge Konzentrationsschwankung erscheint, wenn nämlich der Anfangszustand sehr wenig vom normalen entfernt ist, das andere Mal als scheinbar irreversible Diffusion, wenn es sich nämlich um relativ abnormale Anfangszustände handelt.

Noch viel krasser treten übrigens diese quantitativen Unterschiede hervor, wenn es sich um Fälle handelt, wo die Normalzahl ν eine größere ist; dann ist der Bereich der beobachtbaren Reversibilität noch viel enger umgrenzt, und zwar so, daß die Größenordnung desselben mit einer für die Praxis vielleicht genügenden Annäherung etwa durch den zwei- bis zehnfachen Bereich der mittleren Konzentrationsschwankung $\sqrt{\delta^2}$ definiert wird.

Schließlich sei noch bemerkt, daß diese Erwägungen offenbar auch die Gültigkeitsgrenzen der üblichen Formulierungen des Entropiesatzes bestimmen, mit welchen ja die hier behandelten Konzentrationsschwankungen — ebenso wie die Brown'sche Molekularbewegung — in direktem Widerspruch stehen. Eine einfache Rechnung zeigt uns, daß einer Ansammlung von n Teilchen in einem Volum, auf welches normalmäßig ν Teilchen entfallen, eine Arbeitsleistung seitens des osmotischen Druckes, im Betrage von $\nu \frac{HT}{N} \log \frac{n}{\nu}$, entspricht. Wenn wir also in jenem Svedberg'schen Versuch die Zahl 7 erscheinen sehen, so bedeutet dies, daß eine Arbeit von ca. 10^{-13} Erg „von selbst" auf Kosten der Umgebungswärme geleistet wurde.

Trotzdem aber besteht der Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile — in des Wortes eigentlicher Bedeutung als dauernd wirkender automatischer Maschine — vollkommen zu Recht, da jene Schwankungen nur vom molekularen Zufall abhängen und sich auf keine Weise in eine regelmäßige Arbeitsquelle zusammenfassen lassen. Diese Anschauungen habe ich bei anderer Gelegenheit[11]) eingehender dargestellt; da die obigen Erscheinungen aber das erste Beispiel bilden, an welchem sich sowohl theoretisch wie experimentell der allmähliche Uebergang zwischen dem Bereich der

[10]) a. a. O., außerdem M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **124**, 339 (1915).

[11]) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **13**, 1069 (1912); Göttinger Vorträge über kinet. Theorie (Leipzig 1914), 89.

mikroskopischen Molekularkinetik und der Thermodynamik in ganz exakter Weise verfolgen läßt, wollte ich nicht unterlassen, auch an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß beide Gesichtspunkte widerspruchslos vereinbar sind, sofern man das heute schon genügend widerlegte Dogma von der unbegrenzten Gültigkeit des Entropiesatzes fallen läßt.

Wenn man schließlich die Art des zugrunde liegenden experimentellen Materials und die Tragweite der daraus entspringenden Schlüsse noch einmal überblickt, wird man wohl ein Gefühl der Verwunderung nicht unterdrücken können, wie viel Weisheit in einer scheinbar ganz regellosen Zahlenreihe nach Art der Svedberg'schen (oder in einer Momentaufnahme des Bodensatzes einer kolloiden Lösung) enthalten ist.